

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-167832

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.CI.

C04B 35/571
C04B 35/645
C04B 35/80

(21)Application number : 08-351778

(71)Applicant : NIPPON CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1996

(72)Inventor : UMEZAWA MASANOBU
KUNDA KOUICHIROU

(54) PRODUCTION OF FILAMENT REINFORCED SILICON CARBIDE COMPOSITION MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a filament reinforced SiC composite material having high density, excellent in strength and fracture toughness and usable even in a severe environment in which superheat resistance at $\geq 1,600^{\circ}$ C is required.

SOLUTION: High mol.wt. polycarboxilane exclusive of a low mol.wt. component whose mol.wt. is $\leq 1,000$ and a vinyl group-contg. silicone polymer whose mol.wt. is $\geq 10,000$ are dissolved in an org. solvent, two or more kinds of SiC powders different from each other in particle diameter are added to the resultant soln. optionally in combination with fine Si powder having $\leq 4\mu\text{m}$ particle diameter and they are mixed and dispersed to prepare a slurry. Prepreg sheets are formed using the slurry and ceramic long fibers having heat resistance at $\geq 1,600^{\circ}$ C as a filler and they are degassed, laminated and compacted to form a green compact. This compact is calcined in an inert atmosphere and formed by hot pressing. Densification is then carried out if necessary as follows; fine SiC and/or Si powder having $\leq 4\mu\text{m}$ particle diameter is added to high mol.wt. polycarbosilane exclusive of a low mol.wt. component whose mol.wt. is $\leq 1,000$ in the presence of an org. solvent and they are mixed and dispersed and the resultant slurry is impregnated and the solvent is removed and firing is carried out and these processes are repeated.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3140701

[Date of registration] 15.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランと分子量10000以上のビニル基含有シリコンポリマーとを有機溶媒の存在下、粒径の異なる2種類以上のSIC粉末と必要に応じて粒径が4μm以下のSIC粉末を加え混合分散スラリーとし、この混合分散スラリーと1600℃以上の耐熱性を有するセラミックス長纖維をフライーとしたプリプレグシートを作製し、脱気、積層した後、成形してグリーン成形体とし、さらに不活性雰囲気中で焼成して仮焼成体を得た後、ホットプレス成形することを特徴とする長纖維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【請求項2】請求項1においてホットプレス成形した後、分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランに有機溶媒の存在下、必要に応じて粒径4μm以下のSICおよびまたはSIC粉末を加え混合分散スラリーを含浸、溶媒除去、焼成を繰り返して緻密化することを特徴とする長纖維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は長纖維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法に関し、特にマトリックスとしてポリカルボシラン、ビニル基含有シリコンポリマー、2種類以上のSIC粉末を用いた高密度、高強度の長纖維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、耐熱性、耐酸化性にすぐれた長纖維強化炭化ケイ素複合材料のマトリックス用プレセラミックスポリマーとして、ポリカルボシランはきわめてすぐれたポリマーである。しかし、ポリカルボシランには、また次のような問題点もある。

【0003】まず、ポリカルボシランを常圧、不活性ガス雰囲気中で焼成すると分子量1000以下の低分子量成分が揮発し、マトリックスのポイド（空隙）が多くなる。あるいは発泡して、吹き出してしまうという問題がある。そこで、不融化として例えば、酸素不融化すると、マトリックス中に酸素が混入され、最終的にSIO₂となってマトリックスの耐熱性を低下させる原因となる。

【0004】またポリカルボシランは、きわめて柔軟性に欠けるポリマーであるのでFRPのようなプリプレグシートの作製が困難なため、グリーン成形体の密度を上げるのに難がある。

これは最終的に複合材の密度低下の原因になるので、十分な強度を有する複合材を得るには密度を上げることが必要である。即ち含浸、焼成を繰り返す緻密化工程が必要であり、緻密化回数が5回以上と必然的に多くなる。

【0005】さらにポリカルボシランは化学組成上CがSICよりモル分子数が多いので、その焼成物もCが優勢

となり、SICとしては耐酸化性が低くなる原因となつていた。

【0006】そこで高強度、高密度で耐熱性、耐酸化性にすぐれた長纖維強化炭化ケイ素複合材料の開発が望まれている。

【0007】例えば特開平6-92734号には、綿維で強化された炭化ケイ素を母相とする複合材料を製造する方法において、有機ケイ素高分子と無機粉末の混液に無機長纖維を混合し、有機ケイ素高分子の融解温度及び分解温度に加熱保持した後に、高温で炭化ケイ素の耐熱化処理をする綿維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法が記載されている。この発明は高密度で強度と破壊韧性に優れた綿維強化SIC複合材料を安価に製造する方法だが、さらに1600℃以上の超耐熱性を要求される過酷な環境においても使用可能なすぐれた綿維強化炭化ケイ素複合材料が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のような課題に鑑み本発明者は高分子量ポリカルボシランを用いて、高密度、高強度で1600℃以上の超耐熱性を要求される使用環境においても、耐熱性、耐酸化性を示す優れた綿維強化炭化ケイ素複合材料を製造する方法を提供する。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上のような課題を解決するため本発明者が提案するのは、分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランと分子量10000以上のビニル基含有シリコンポリマーとを有機溶媒の存在下、粒径の異なる2種類以上のSIC粉末と必要に応じて粒径が4μm以下のSIC粉末を加え混合分散スラリーとし、この混合分散スラリーと1600℃以上の耐熱性を有するセラミックス長纖維をフライーとしたプリプレグシートを作製し、脱気、積層した後、成形してグリーン成形体とし、さらに不活性雰囲気中で焼成して仮焼成体を得た後、ホットプレス成形することを特徴とする綿維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法である。さらに上記の製造方法においてホットプレス成形した後、分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランに有機溶媒の存在下、必要に応じて粒径4μm以下のSICおよびまたはSIC粉末を加え混合分散スラリーを含浸、溶媒除去、焼成を繰り返して緻密化することを特徴とする長纖維強化炭化ケイ素複合材料の製造方法である。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。まず原料のプレセラミックスポリマーとして分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランを用いる。分子量が1000以下の低分子量ポリカルボシランを含むと、酸素架橋等の不融化をしないと焼成の際に揮発、発泡してしまいポイド（空隙）の多いマトリックスしか得られない。

【0011】この高分子量ポリカルボシランに次のよう

特開平10-167832

(3)

にビニル基含有シロキサンポリマーと2種以上の粒径のSiC粉末また必要に応じSi微粉末を加え混合したものをマトリックスとする。

【0012】まずビニル基含有シロキサンポリマーは、ポリカルボシランの柔軟性に欠ける欠点を解消し、柔軟性の高いプリプレグシートを作製するために用いるもので、分子量は10000以上である。分子量が10000以下では、十分な柔軟性が得られず好ましくない。

【0013】SiC粉末は成形体のクラック防止のために用いるもので、2種類以上の粒径の異なる粉末を利用することで効果をあげることができる。大きな粒子は単純な同志の接触を防ぎ、複合材中の強化繊維の分散性を向上し、小さい粒子は、大きな粒子や繊維の空隙を埋めるために用いる。粒径としては4～3μmのSiC粉末と1～0.5μmのSiC粉末の2種を用いることが適当である。

【0014】Siの微粉末は、ポリカルボシランの炭素の過剰分と反応してSiC化して成形体のSiC純度を高め耐熱化性を向上させるために用いる。Si微粉末の粒径は1μm～4μmであることが必要で、4μm以上では単純な分散が悪いので好ましくなく、1μm以下では粒子同志が凝集し易くかつ表面積が大きいためにSi粒子の表面酸化皮膜がSiC化反応性を下げるという不都合が生じる。

【0015】上記のようなポリカルボシラン、ビニル基含有シロキサンポリマー、SiC粉末、Si微粉末をマトリックスとして用いるが、フィラーとして用いる繊維は1600℃以上の耐熱性を有する超耐熱性セラミックス長繊維である。かかる繊維としては酸素含有率が1.0重量%未満である炭化ケイ素繊維やSi粉末を使う時には炭化ケイ素繊維にBN及びSiCを被覆したものなどが挙げられる。

【0016】本発明においては上記の高分子量ポリカルボシランに各種の成分を添加したマトリックスとフィラーであるセラミックス繊維より、まずプリプレグシートを作製する。このプリプレグシートはビニル基含有シロキサンポリマーが可塑剤として作用するので高い柔軟性を有する。

【0017】上記プリプレグシートを積層、脱気して、加熱成形してグリーン成形体を得るが、このグリーン成形体は高密度のものが得られる。

【0018】次にグリーン成形体を1000℃～1200℃で、N₂等の不活性雰囲気中で仮焼成して、仮焼成体を得る。この仮焼成体は発泡や溶融による流れ出しは生じず、十分ハンドリングが可能なものである。

【0019】さらに上記仮焼成体を1450℃以上の高温で脱気して、加熱成形し高密度に焼結することにより、本発明の繊維強化炭化ケイ素複合材料が得られる。

【0020】Si微粉末の溶融は上記の仮焼成体の焼結反応とは同一の反応温度域で起こりかつ1度Siの溶融過程を含むので、マトリックスの緻密化に寄与する。また金属Si粉末の表面の酸化物等も上記反応温度域では、ポリカルボシランの炭素で還元されSiC化するので、より高いSiC純度が得られる。

【0021】本発明で得られる繊維強化炭化ケイ素複合材料は、そのままで高強度であるが、マトリックスに用いた分子量1000以下の低分子量成分を含まない高分子量ポリカルボシランの有機溶媒の溶液に必要に応じて4μm以下のSiCおよび又はSi粒子の混合分散スラリーを含浸後、溶媒除去1500℃以上で焼成し緻密化することを繰り返し、より少ない処理回数(3～4回)で、きわめて高強度の複合材料が得られる。

【0022】本発明で得られる繊維強化炭化ケイ素複合材料は、密度が2.6～2.8と高密度のものである。また1600℃以上の高温下においても耐熱性、耐酸化性を有する。

【発明の効果】

【0023】本発明によると、長繊維強化炭化ケイ素複合材料のプレセラミックスポリマーとして優れたポリカルボシランのもつ欠点を解消し、超耐熱性炭化ケイ素繊維と組合せば高強度、高密度の複合材料を得ることができる。本発明の繊維強化炭化ケイ素複合材料は、1600℃以上の超耐熱性を要求される環境においても耐熱性、耐酸化性を有するもので、宇宙航空分野等できわめて有用である。

特許57- 47772(7)

第1頁の続き

⑥発明者 ダグラス・ジェイムズ・マクド
ウエル
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14303ナイアガラ・ボーグルズ
・ツエンティセカンドストリー
ト465

⑦発明者 ジヨセフ・サルバトア・ザンギ
アメリカ合衆国ニューヨーク州
14223バツフアロー・ケツタリ
ングドライブ123